

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-233195

(43)Date of publication of application : 21.08.1992

(51)Int.Cl.

H05B 33/26  
H01L 29/28  
H01L 33/00  
// C09K 11/00  
C09K 11/06

(21)Application number : 03-184764

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 24.07.1991

(72)Inventor : VANSLYKE STEVEN A  
TANG CHING W

(30)Priority

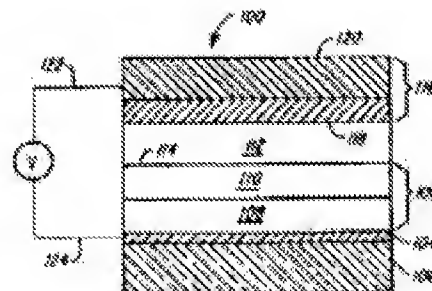
Priority number : 90 558285 Priority date : 26.07.1990 Priority country : US

(54) ELECTROLUMINESCENT DEVICE HAVING IMPROVED CATHODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an internal junction electroluminescent device to carry a magnesium cathode having improved performance efficiency.

CONSTITUTION: An internal junction electroluminescent device is provided forming an anode, an organic hole injection and transportation zone, an organic electron injection and transportation zone, and a cathode in this order. A junction is formed between the organic hole injection and transportation zone, and the organic electron injection and transportation zone. The cathode contains magnesium and aluminum and includes a layer contacted with the organic electron injection and transportation zone. In this case, aluminum occupies at least 80% of the cathode layer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-233195

(43) 公開日 平成4年(1992)8月21日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
H 0 5 B 33/26		8815-3K		
H 0 1 L 29/28		8728-4M		
33/06	A	8934-4M		
// C 0 9 K 11/00	F	6917-4H		
11/06	Z	6917-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 12 頁)

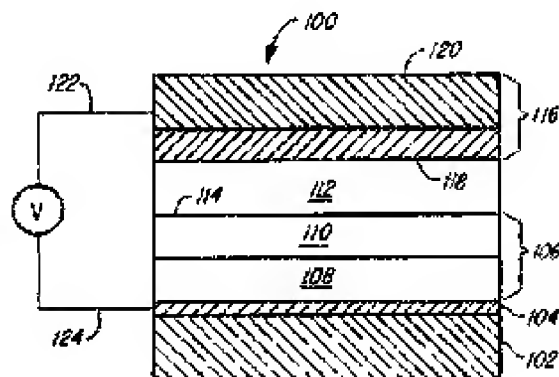
(21) 出願番号	特願平3-184764	(71) 出願人	590000848 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク 14650, ロ チェスター, ステイト ストリート 343
(22) 出願日	平成3年(1991)7月24日	(72) 発明者	ステイーブン アーランド バンスライク アメリカ合衆国, ニューヨーク 14625, ロチェスター, コリングスワース ドライ ブ 89
(31) 優先権主張番号	5 5 8 2 8 5	(72) 発明者	デン ワン タン アメリカ合衆国, ニューヨーク 14625, ロチェスター, パーク レーン 176
(32) 優先日	1990年7月26日	(74) 代理人	弁理士 吉木 朗 (外4名)
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 改良されたカソードを有するエレクトロルミネセンス装置

(57) 【要約】

【目的】 性能効率の向上したマグネシウムカソードを担持する内部接合有機エレクトロルミネセンス装置を提供する。

【構成】 アノードと、有機正孔注入・輸送帯域と、その有機正孔注入・輸送帯域とで接合を形成する有機電子注入・輸送帯域と、マグネシウム及びアルミニウムを含み、前記有機電子注入・輸送層と接触した層を含んでなるカソードとを順次設けてなる内部接合エレクトロルミネセンス装置を提供する。アルミニウムはカソード層の少なくとも80%の割合を占める。



(2)

特開平4-233195

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノードと、有機正孔注入・輸送帯域と、その有機正孔注入・輸送帯域とで接合を形成する有機電子注入・輸送帯域と、マグネシウム及び少なくとも1種の高い仕事関数の金属の組み合わせられたものを含み、前記有機電子注入・輸送帯域に接触した層を含んでなるカソードとを順次設けてなる内部接合有機エレクトロルミネセンス装置において、アルミニウムがカソード層の少なくとも80%の割合を占めることを特徴とする内部接合有機エレクトロルミネセンス装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機エレクトロルミネセンス装置に関する。より詳細には、本発明は、個別に正孔輸送帯域と電子輸送帯域を含む有機エレクトロルミネセンス装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 エレクトロルミネセンス装置（以下、「EL装置」とも称する）には、電極がエレクトロルミネセンス媒体により分離され間隔をあけた状態で含まれているが、このエレクトロルミネセンス媒体は、電極間に印加した電位差に反応して電磁放射線、典型的には光を発する。このエレクトロルミネセンス媒体は、ただ単に発光することができなければならないばかりでなく連続的に作製できなければならない（即ち、ピンホールがあってはならない）、そして容易に作製されるときに装置の動作に耐えるに十分な程度に安定でなければならない。

【0003】 従来の有機EL装置の代表例として、メル等（Mehi et al）による米国特許第3,580,325号、ウィリアムズ（Williams）による米国特許第3,621,321号、タング（Tang）による米国特許第4,356,429号、パンスリケ等（VanSlyke et al）による米国特許第4,539,507号及び第4,720,432号並びにタング等による米国特許第4,769,292号及び第4,885,211号が挙げられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、マグネシウムカソードを保持する装置の特定の性能効率を有する有機EL装置を構成すると同時に、より実用的で安定な装置構造物を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の一態様は、アノードと、有機正孔注入・輸送帯域と、その有機正孔注入・輸送帯域とで接合を形成する有機電子注入・輸送帯域と、マグネシウム及び少なくとも1種の高い仕事関数の金属の組み合わせられたものを含み、前記有機電子注入・輸送帯域に接触した層を含んでなるカソードとを順次設けてなる内部接合有機エレクトロルミネセンス装置に

向けられる。本発明は、アルミニウムがカソード層の少なくとも80%の割合を占めることを特徴とする。

【0006】 本発明の要件を満足する好ましい内部接合有機EL装置100は、図1に示されている。この装置は、透明基板102とその上に透明導電層104を塗布したものを含んでなる。透明基板と透明導電層が一緒になって本発明の装置の透明アノード要素を形成する。正孔注入・輸送帯域106が透明導電層上に接触して配置されている。本発明の好ましい態様では、正孔注入帯域108が正孔注入層108と正孔輸送層110から構成されている。電子注入・輸送帯域は、層112によって提供され、正孔注入・輸送帯域、特に正孔輸送層110とで接合114を形成する。

【0007】 有機電子注入・輸送帯域、具体的には層112上に設置されるカソード116は、電子注入・輸送帯域、具体的には層112と接触した状態で配置される界面層118を含んでなる。この界面層上のカソードは、最小のカソード抵抗を達成するように選択されるキャップ層120を有する。

【0008】 使用に際し、電圧源Vは電極124を介してアノード導電層104に接続され、電極122を介してカソード116に接続される。電圧源が連続直流又は断続直流電圧源であるとき、電圧源はアノードに対してカソードを負にバイアスして内部接合有機EL装置を発光状態にする。電圧源が交流源である場合、各半サイクルを通してカソードはアノードに対して負にバイアスされる。

【0009】 アノードに対して負にバイアスされたカソードでは、層112によって示される電子注入・輸送帯に電子が注入される。電子注入の効率は、カソードの界面層118によって制御される。同時に、アノード導電層104では、正孔が正孔注入・輸送帯域106に注入される。特に、正孔は正孔注入層108に注入され、次いで正孔輸送層110に輸送される。正孔は正孔輸送層で輸送され、接合114を横切って電子注入・輸送帯域に到る。電子注入・輸送帯域で正孔-電子の再結合が起こる。電子が伝導帯から価電子帯に降下するときエネルギーが電磁波放射線の状態で放出される（即ち、発光が起こる）。

【0010】 本発明は、カソードが電子注入・輸送帯域と接するその界面層でほんの少量のマグネシウムと多量のアルミニウムから形成されるカソードが、高レベルの加工安定性と使用安定性の両方を示し、さらにマグネシウムが50%（原子基準）より多いカソードを構成することで得られるにすぎない従来のものに比べて効率のよい電子注入が達成できることに基づく。

【0011】 数種の変性カソード構造物が可能である。

1. 界面層とカソードの裏打層は同一の組成からなることができる。即ち、カソードはユニタリー単一層要素であることができる。この場合には、カソードが全体を通

(3)

特開平4-233195

3

4

して同一割合のマグネシウムとアルミニウムを含む。

II. カソードは、その全体を通してマグネシウムとアルミニウムを含むが、裏打層のマグネシウムは低い割合で存在する。

【0012】III. カソードは、界面層ではマグネシウムとアルミニウムを含むが、裏打層にはマグネシウムを伴わないでアルミニウムを含む。

IV. カソードは、界面層ではマグネシウムとアルミニウムを含むが、裏打層には他の金属1種若しくはそれらの組み合わせられたものを含む。

【0013】すべての態様の一定の特徴は、界面層がマグネシウムと少なくとも80%のアルミニウムを含むことである。(特記しないかぎり、それぞれの場合のパーセントは総重量当たりの重量%である。) もっとも単純な可能性ある構成は、カソード界面層が本質的にマグネシウムとアルミニウムからなる。少なくとも約0.05%、好ましくは少なくとも0.10%のマグネシウムが界面層に存在する。界面層にマグネシウムは20%以下の濃度で存在できるが、好ましくは10%以下の濃度で存在する。

【0014】必要濃度のマグネシウムとアルミニウムが存在するかぎり、少量の他の金属が混在してもよい。一般的には、マグネシウムそのものが必要とされる電子注入効率を提供し、通常、仕事関数レベルを増大することで金属の安定性が高まるので、マグネシウムよりもより高い仕事関数を有する他の金属が存在させることが好ましい。アルミニウム電子接触系に、通常少量(約5%未満)、存在する1種以上の元素、例えばケイ素、銅、テタン、ゲルマニウム、錫及びガリウムが特に好ましい。

【0015】内部接合有機EL装置の構成では、電子注入・輸送領域を形成する層界面を被覆できるカソードの界面層のどのような厚さも使用できる。一般的に、界面層の厚さは少なくとも25オングストローム、好ましくは少なくとも50オングストローム、最適には少なくとも100オングストロームが望まれる。カソード全体の厚さは、特定の用途の要件に合致するようないずれか都合のよい態様に応じて変化できる。真空蒸着法やスパッタリング法などの薄膜形成法を使用してカソードを形成する場合には、約2 $\mu$ mまでのカソードの厚さが都合よく作製され、約5000オングストロームまでのカソードの厚さが好ましい。

【0016】驚くべきことに、効率的な装置の動作に必要な低レベルのマグネシウムが、集積回路及びハイブリッド回路用のアルミニウム接触系の構成に際して使用される常法にそれ自体適するようにする低マグネシウム含量から完全なカソードを構成することを可能にする。アルミニウムコンポジションは、内部接合有機EL装置アレーに必要とされるもののようなパターン化されたカソード配置を形成するのに特に有利である。この型の典型的なアレーは、ヨーロッパ特許出願公開第349、26

5号(1990年3月14日公開)に公表されており、その内容は引用することによって本明細書の内容となる。

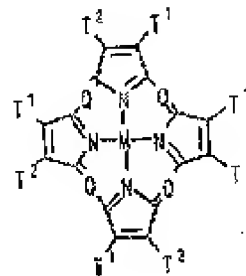
【0017】本発明の内部接合有機EL装置の他の特徴は、多様な形状をとりうることである。タング等の米国特許4、356、429号、パンスリケ等の米国特許第4、539、507号、タング等の米国特許第4、885、211号により公表される内部接合有機EL装置の構造のいずれか一つを、本発明の特定のカソードの構成と組み合わせることで改良された内部接合有機EL装置を作製することができる。上記各特許の内容は引用することによって本明細書の内容となる。これらの引例に示される装置の構成では、カソードを介して発光が生じるものが本発明に適合する。好ましくは、このような装置のカソードは、界面層だけからなり、その最適の厚さは300オングストローム未満である。

【0018】本発明の好ましい態様においては、ポルフィリン系化合物を含有する層が、内部接合有機EL装置の正孔注入層を構成する。ポルフィリン系化合物は、ポルフィリン構造に由来するかポルフィリン構造を含んだいずれの化合物でもよく、天然でも合成でもよい。アルダー等(Alder et al)による米国特許第3、935、031号やタングによる米国特許第4、356、429号に公表されているいずれのポルフィリン系化合物を用いてもよい。これらの特許に公表されている事柄は、引用により本明細書の内容となる。ポルフィリン系化合物は、下記の構造式(I)で表されるものが好ましい。

【0019】

【化1】

(I)



【0020】式中、Qは-N=又は-C(R)=であり、

Mは金属、金属酸化物又は金属ハロゲン化合物であり、Rは水素、アルキル、アラルキル、アリール又はアルクアリールであり、T<sup>1</sup>及びT<sup>2</sup>は、水素を表すか、いっしょになって不飽和6員環を形成するが、この不飽和6員環はアルキルかハロゲン等の置換基を含んでいてもよい。アルキル成分は炭素数が約1〜6であることが好ましく、アリール成分はフェニルが好ましい。別の好ましい態様においては、ポルフィリン系化合物は、構造式(I)のものとは、下式(II)に示すように金属原子が2つの水素原子でおきかわっている点で異なる。

(4)

特開平4-233195

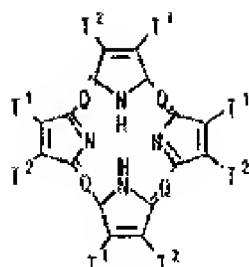
5

6

【0021】

【化2】

(II)



10 挙げる。

\*

PC-1: ポルフィン

PC-2: 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅 (II)

PC-3: 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛 (II)

PC-4: 5, 10, 15, 20-テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 21H, 23H-ポルフィン

PC-5: シリコンフタロシアニンオキシド

PC-6: アルミニウムフタロシアニンオキシド

PC-7: フタロシアニン (金属を含まない)

PC-8: ジリチウムフタロシアニン

PC-9: 銅テトラメチルフタロシアニン

【0024】

PC-10: 銅フタロシアニン

PC-11: クロムフタロシアニンフッ化物

PC-12: 亜鉛フタロシアニン

PC-13: 鉛フタロシアニン

PC-14: チタンフタロシアニンオキシド

PC-15: マグネシウムフタロシアニン

PC-16: 銅オクタメチルフタロシアニン

【0025】有機EL装置の正孔輸送層は、少なくとも一種の正孔輸送芳香族第三アミンを含有している。この芳香族第三アミンは、炭素原子（そのうちの一つは芳香族の炭素原子である）にのみ結合している少なくとも一個の三価の窒素原子を含有する化合物である。一態様においては、芳香族第三アミンは、モノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン又は高分子アリールアミン等のアリールアミンでよい。低分子トリアリールアミンは、クラブフル等 (Klupfel et al) による米国特許第3, 180, 730号に例示されている。ビニルかビニレンラジカルで置換されそして／又は少なくとも一個の水素含有基を含有している他の適当なトリアリールアミンは、ブランチレイ等 (Brantley et al) による米国特許第3, 567, 450号及び同第3, 658, 520号に公表されている。好ましい種類の芳香族第三アミンは、少なくとも二個のアミン成分を含むものである。このような化合物としては、以下の構造式(III)で表されるものが挙げられる。

【0026】

\* 【0022】有用なポルフィリン系化合物の非常に好ましい例は、金属を含まないフタロシアニン類及び金属含有フタロシアニン類である。一般的にポルフィリン系化合物、特にフタロシアニン類は、いずれの金属を含有してもよく、この金属は2個以上の正の原子価を有することが好ましい。好ましい金属としては、例えば、コバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケル、そして特に銅、鉛及び白金が挙げられる。

【0028】有用なポルフィリン系化合物の例を以下に

【化3】

(III)

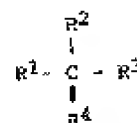


【0027】式中、Q<sup>1</sup> 及びQ<sup>2</sup> は、それぞれ独立して芳香族第三アミン成分であり、Gは、アリーレン基、シクロアルキレン基、アルキレン基又は炭素-炭素結合である。構造式(III)を満足し、そして2個のトリアリール成分を含有する特に好ましい種類のトリアリールアミンは、以下の構造式(IV)を満足するものである。

【0028】

【化4】

(IV)



【0029】式中、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は、各々独立して水素原子、アリール基又はアルキル基を表すか、R<sup>1</sup> とR<sup>2</sup>

(5)

特開平4-233195

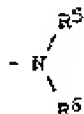
7

がいっしょになってシクロアルキル基を完成している原子を表し、 $R^5$  及び  $R^6$  は、各々独立して、下式 (V) で示されるようなジアリール置換アミノ基で置換されたアリール基を表す。

【0030】

【化5】

(V)



【0031】式中、 $R^5$  及び  $R^6$  は、それぞれ独立して選択されたアリール基である。別の好ましい種類の芳香族第三アミンは、テトラアリールジアミンである。テトラアリールジアミンは、アリーレン基を介して結合した式 (V) で示されるようなジアリール基を2個含むことが好ましい。好ましいテトラアリールジアミンとしては、下式 (VI) により表されるものが挙げられる。

【0032】

【化6】

(VI)



【0033】式中、 $Ar$  は、アリーレン基であり、 $n$  は、1～4の整数であり、 $Ar$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は、独立して選択されたアリール基である。上記の構造式(III)、(IV)、(V)及び(VI)の種々のアルキル、アルキレン、アリール及びアリーレン成分は、各々置換されていてよい。典型的な置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基並びにフッ素、塩素及び臭素等のハロゲンが挙げられる。種々のアルキル及びアルキレン成分は、典型的には、炭素数が約1～5である。シクロアルキル成分の炭素数は3～約10であるが、典型的には、5個、6個又は7個の環炭素原子を含み、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチル環構造を有している。アリール及びアリーレン成分は、フェニル及びフェニレン構造であることが好ましい。

【0034】有用な芳香族第三アミンの代表例が、パーウィック等 (Berwick et al) による米国特許第4, 17

ATA-1: 1, 1-ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) シクロヘキサン

ATA-2: 1, 1-ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) -4-フェニルシクロヘキサン

ATA-3: 4, 4'-ビス (ジフェニルアミノ) カドリフェニル

ATA-4: ビス (4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル) フェニルメタン

ATA-5: N, N, N-トリ (*p*-トリル) アミン

8

5, 960号やバンスリケ等 (Van Slyke et al) による米国特許第4, 539, 507号に公表されている。パーウィックは、さらに、有用な正孔輸送化合物として、上記で公表されたジアリール及びトリアリールアミンの環ブリッジ変体とみなすことができるN置換カルバゾールを公表している。

【0035】上記したバンスリケ等 (II) の教示にしたがって、上記した芳香族第三アミンにおいて第三窒素原子に直接結合した一個以上のアリール基を、少なくとも2個の縮合芳香環を含有する芳香族成分に代えることにより、短期間動作中と長期間動作中の両方のより高度の有機EL装置安定性を達成することが可能である。短期間 (0～50時間) 動作と長期間 (0～300時間) 動作の安定が得られる最もよい組み合わせは、芳香族第三アミンが (1) 少なくとも2個の第三アミン成分を含んでなり、そして (2) 第三アミン窒素原子に結合して少なくとも2個の縮合芳香族環を含有している芳香族成分を含んでいるものである。以下に、少なくとも2個の縮合芳香族環と10～24個の環炭素原子を含有する芳香族化合物を例示する。

【0036】ナフタリン、アズレン、ヘプタレン、*a*s-インダセン、*s*-インダセン、アセナフチレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオロアンスレン、アセフェナトリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ブレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ヘキサフェン、ルピセン、及びコロネン。

【0037】第三アミンの縮合芳香環成分は、約10～16個の環炭素原子を有することが好ましい。不飽和5～7員環を芳香6員環 (即ち、ベンゼン環) と縮合して有用な縮合芳香環成分を形成できるが、縮合芳香環成分が少なくとも2個の縮合ベンゼン環を含むことが一般的に好ましい。2個の縮合ベンゼン環を含有する縮合芳香環成分の最も簡単な形態は、ナフタリンである。したがって、好ましい芳香環成分はナフタリン成分であるが、ナフタリン成分はナフタリン環構造を含有する全ての化合物が含まれる。一価の形態では、ナフタリン成分は、ナフチル成分であり、そして二価の形態では、ナフタリン成分はナフチレン成分である。

【0038】有用な芳香族第三アミンを以下に例示する。

(6)

特開平4-233195

9

10

- ATA-6: 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン
- ATA-7: N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル
- ATA-8: N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル
- ATA-9: N-フェニルカルバゾール
- ATA-10: ポリ(N-ビニルカルバゾール)

【0039】

- ATA-11: 4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル
- ATA-12: 4, 4''-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル
- ATA-13: 4, 4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル
- ATA-14: 4, 4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル
- ATA-15: 1, 5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタリン
- ATA-16: 4, 4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル
- ATA-17: 4, 4''-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル
- ATA-18: 4, 4'-ビス[N-2-フェナントリル]-N-フェニルアミノ]ビフェニル
- ATA-19: 4, 4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル
- ATA-20: 4, 4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

【0040】

30

- ATA-21: 4, 4'-ビス[N-(2-ナフタセニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル
- ATA-22: 4, 4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル
- ATA-23: 4, 4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル
- ATA-24: 2, 6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタリン
- ATA-25: 2, 6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタリン
- ATA-26: 2, 6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタリン
- ATA-27: 4, 4''-ビス[N, N-ジ(2-ナフチル)アミノ]ターフェニル
- ATA-28: 4, 4'-ビス[N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)フェニル]アミノ]ビフェニル
- ATA-29: 4, 4'-ビス[N-フェニル-N-(2-ピレニル)アミノ]ビフェニル
- ATA-30: 2, 6-ビス[N, N-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオレン
- ATA-31: 4, 4''-ビス[N, N-ジ-p-トリルアミノ]ターフェニル

(7)

特開平4-233195

11

12

## ATA-32: ビス(N-1-ナフチル)(N-2-ナフチル)アミン

【0041】カソードに隣接して有機エレクトロルミネセンス媒体の層を形成する際には、通常の電子注入・輸送化合物(一種以上)を用いることができる。この層は、アントラセン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン等の従来から教示されているエレクトロルミネセンス材料並びにガーニー等(Gurnee et al)による米国特許第3,172,862号、ガーニーによる米国特許第3,173,050号、ドレスナー(Dresner)、「アントラセンにおける二重注入エレクトロルミネセンス(Double Injection Electroluminescence)」、アールシーエイ・レビュー(RCA Review)、第30巻、322~334(1969)及びドレスナーによる米国特許第3,710,167号に例示されているような約8個以下の縮合環を含有する他の縮合環ルミネセンス材料により形成できる。

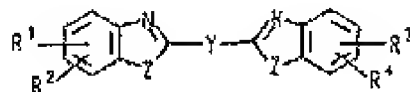
【0042】このような縮合環ルミネセンス材料は、それ自体では薄膜(<1nm)を形成し難いので、それ自体で最高に到達しうるEL装置性能レベルを達成することが困難であるとはいえ、このようなルミネセンス材料を組み込んだ有機EL装置が本発明に従って構成される場合には、それらは従来のEL装置に比べて別の面での性能及び安定性に改良を示す。

【0043】電子注入・輸送帯域化合物のうち、薄膜を形成するのに有用なものは、上記したタングによる米国特許第4,356,429号に開示されている1,4-ジフェニルブタジエン及びテトラフェニルブタジエン等のブタジエン類；クマリン類；並びにトランススチルベン等のスチルベン類である。カソードに隣接する層を形成するのに使用することができるさらに他の薄膜形成電子輸送化合物は、蛍光増白剤、特に上記したバンスリケ等による米国特許第4,539,507号に開示されているものである。有用な蛍光増白剤としては、例えば、構造式(VII)及び(VIII)を満足するものが挙げられる。

【0044】

【化7】

(VII)

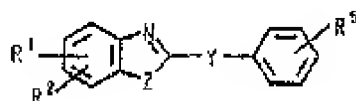


【0045】又は

【0046】

【化8】

(VIII)

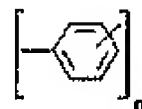


【0047】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して水素；炭素数が1~10の飽和脂肪族炭化水素、例えば、プロピル、イソブチル、ヘプチル等；炭素数が6~10のアリール、例えば、フェナントレン及びナフチル；又はクロロ、フルオロ等のハロ；又はR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、いっしょに、必要に応じてメチル、エチル、プロピル等の炭素数1~10の少なくとも一個の飽和脂肪族炭化水素を有する縮合芳香環を完成するのに必要な原子を構成し；R<sup>5</sup>は、メチル、エチル、n-エイコシル等の炭素数1~20の飽和脂肪族炭化水素；炭素数6~10のアリール、例えば、フェニル及びナフチル；カルボキシ；水素；シアノ；又はハロ、例えば、クロロ、フルオロ等であるが、但し、式(VII)においては、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>のうちの少なくとも2つは、炭素数3~10の飽和脂肪族炭化水素、例えば、プロピル、ブチル、ヘプチル等であり；Zは、-O-、-NH-又は-S-であり；そして

Yは、-R<sup>6</sup>-(CH=CH-)R<sup>6</sup>-、

【0048】

【化9】



【0049】

-CH=CH-

-(CH=CH-)R<sup>6</sup>-(CH=CH-)-、

【0050】

【化10】



【0051】又は

【化11】



(式中、mは、0~4の整数であり；nは、炭素数6~10のアリーレン、例えば、フェニレン及びナフチレンであり；そしてZ'及びZ''は、各々独立してN又はCHである)を表す。

【0052】本明細書で使用されている用語「脂肪族炭化水素(aliphatic)」には、未置換脂肪族炭化水素だけでなく置換脂肪族炭化水素も含まれる。置換脂肪族炭化水素の場合における置換基としては、例えば、炭素数1~5のアルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル等；炭素数6~10のアリール、例えば、フェニル及びナフチル；クロロ、フルオロ等のハロ；ニトロ；及び炭素数1~5のアルコキシ、例えば、メトキシ、エトキ



(8)

特開平4-233195

13

14

シ、プロポキシ等が挙げられる。有用であるさらに他の  
 蛍光増白剤は、1971年発行の「ケミストリー・オブ  
 ・シンセティック・ダイズ (Chemistry of Synthetic Dyes)」の第5巻の第618～637頁及び第640頁に  
 列挙されている。また薄膜形成性となっていないものは、  
 脂肪酸炭化水素成分を一方又は両方の末端環に結合  
 させることにより薄膜形成性となることができる。

【0053】本発明の有機EL装置の電子注入・輸送層  
 の形成に使用するのに特に好ましいものは、オキシンの\*

(IX)



【0055】式中、Meは、金属を表し；nは、1～3  
 の整数であり；そしてZは、各々独立して少なくとも2  
 個の縮合芳香環を有する核を完成している原子を表す。

【0056】上記のことから明かなように、金属は、  
 一価、二価又は三価の金属である。金属は、例えば、リ  
 チウム、ナトリウム若しくはカリウム等のアルカリ金 20  
 属；マグネシウム若しくはカルシウム等のアルカリ土類  
 金属；又は硼素若しくはアルミニウム等の土類金属であ  
 ることができる。一般的には、有用なキレート金属であ  
 ることが知られている一価、二価又は三価の金属を用い※

\*キレート（一般的に「8-キノリノール」又は「8-ヒ  
 ドロキシキノリン」とも称する）をはじめとする金属キ  
 レートオキシノイド化合物である。このような化合物  
 は、両方とも性能が高レベルであり、そして容易に薄膜  
 に作製できる。使用できるオキシノイド化合物として、  
 以下の構造式 (IX) を満足するものが挙げられる。

【0054】

【化12】

※ることができる。Zは、少なくとも2個の縮合芳香環  
 （少なくとも1個はアゾール又はアジン環である）を含  
 有する複素環核である。必要に応じて、脂肪酸基と芳香  
 環の両方を含めたさらなる環を、2個の必要な環と結合  
 できる。機能を向上することなく分子の嵩が増加するの  
 を避けるために、環原子の数は、18個以下に維持する  
 ことが好ましい。

【0057】有用なキレートオキシノイド化合物を以下  
 に例示する。

CO-1： アルミニウムトリソキシシン

〔トリス（8-キノリノール）アルミニウムとも称される〕

CO-2： マグネシウムビスオキシシン

〔ビス（8-キノリノール）マグネシウムとも称される〕

CO-3： ビス〔ベンゾ〔イ〕-8-キノリノール〕亜鉛

CO-4： アルミニウムトリス（5-メチルオキシシン）

〔トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウムとも称  
 される〕

CO-5： インジウムトリソキシシン

〔トリス（8-キノリノール）インジウムとも称される〕

CO-6： リチウムオキシシン

〔8-キノリノールリチウムとも称される〕

CO-7： ガリウムトリス（5-クロロオキシシン）

〔トリス（5-クロロ-8-キノリノール）ガリウムとも称され  
 る〕

CO-8： カルシウムビス（5-クロロオキシシン）

〔ビス（5-クロロ-8-キノリノール）カルシウムとも称され  
 る〕CO-9： ポリ〔亜鉛 (II) -ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリニル）メ  
 タン〕

CO-10： ジリチウムエビンドリジオン

【0058】ある例では、正孔-電子の再結合に応答す  
 る発光の可能な色素を電子注入・輸送領域に組み込むこ  
 とによって動作中の有機EL装置の安定性を高めること  
 ができるし、また電子注入・輸送領域由来の発光波長を  
 変換することができる。この目的に有用であるには、色

素は、それが分散されているホスト材料よりも長くない  
 バンドギャップを持たねばならず、そしてホスト材料の  
 還元電位よりも低い陰性を持たねばならない。タング等  
 の米国特許第4,769,292号は、電子注入・輸送  
 領域のホスト材料に分散された各種のものから選択され

(9)

特開平4-233195

15

る色素を含有する内部混合有機EL装置を公表する。

【0059】本発明の有機EL装置においては、有機ルミネセンス媒体の総厚さを $1\mu\text{m}$ （10,000オングストローム）未満に限定することにより、比較的低い電極間電圧を用いながら、効率的な発光と両立する電流密度を維持することが可能である。 $1\mu\text{m}$ 未満の厚さで、20ボルトの電圧を印加すると、 $2\times 10^5$ ボルト/cmを超えるフィールドポテンシャルが得られ、これは、効率的な発光と両立する。有機ルミネセンス媒体の厚さが一桁減少（0.1 $\mu\text{m}$ 、即ち、1000オングストローム）に減少すると、印加電圧を更に減少でき及び/又はフィールドポテンシャルをさらに増加できるので、電流密度は、十分に装置製造の能力範囲内である。

【0060】有機ルミネセンス媒体が行う機能の一つは、有機EL装置の電氣的パイアスで電極が短絡するのを防止するために絶縁バリアを提供することである。ただ一つのピンホールが有機エレクトロルミネセンス媒体を通して延びても、短絡が生じる。例えば、アントラセン等の単一の高結晶性ルミネセンス材料を用いた従来の有機EL装置とは異なり、本発明のEL装置は、短絡なしに、有機ルミネセンス媒体の総厚さが極めて小さい状態に作製できる。この理由の一つは、3層に重畳した層が存在するので、電極間に伝導路を形成するように整列されている層にピンホールが生じる可能性が減少するからである。このことにより、有機ルミネセンス媒体の層のうちの一層又は二層でさえも、許容できるEL装置の性能と信頼性を保持しながら、コーティングでフィルムを形成するには理想的でない材料から形成できる。

【0061】有機エレクトロルミネセンス媒体を形成するのに好ましい材料は、薄膜の形態に作製できるもの、即ち、厚さが0.5 $\mu\text{m}$ （5000オングストローム）未満の連続層の形態に作製できるものである。有機ルミネセンス媒体の一層以上の層を溶媒塗布するときには、薄膜形成性高分子バインダーを活物質とともに共堆積して、ピンホール等の構造欠陥のない連続層を確実に形成することができる。もしバインダーを用いるならば、バインダーは、それ自体、高絶縁能力、好ましくは少なくとも約 $2\times 10^6$ ボルト/cmを示さなければならないことは言うまでもない。多種多様な既知の溶液流延付加及び融合重合体から適当なポリマーを選ぶことができる。適当な付加重重合体を例示すると、スチレン、メーブチルスチレン、N-ビニルカルバゾール、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、アクリロニトリル及びビニルアセテートの重合体及び共重合体（ターポリマーも含む）が挙げられる。適当な融合重合体を例示すると、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド及びポリスルホンが挙げられる。活物質が不必要に希釈されるのを避けるために、バインダーは、層を形成する材料の総重量に対して50重量%未満に限定することが好ましい。

16

19

20

30

40

50

【0062】有機エレクトロルミネセンス媒体を形成する活物質は、薄膜形成性材料であるとともに真空蒸着できるものが好ましい。真空蒸着では、極めて薄く欠陥のない連続層が形成できる。具体的には、十分なEL装置性能を維持しながら、個々の層を約50オングストロームと非常に薄くすることができる。真空蒸着ポリフィリン化合物を正孔注入層として用い、薄膜形成芳香族第三アミンを正孔輸送層として用い、そしてキレートオキシノイド化合物を電子注入・輸送層として用いるとき、約50～5000オングストロームの範囲の厚さが可能であるが、層厚さは、100～2000オングストロームが好ましい。有機ルミネセンス媒体の総厚さは、少なくとも約1000オングストロームが好ましい。

【0063】本発明の有機EL装置のアノードは、いずれか常用されている形状をとることができる。アノードを介して有機EL装置からの光の伝達を意図するときは、これは光透過性基板（例えば、透明又は実質的に透明なガラス板又はプラスチックフィルム）上に薄い導電層を塗布することにより都合よく達成できる。一の態様では、本発明の有機EL装置は、上記のガーニー（Gurnee）等の米国特許第3,172,862号、ガーニーの米国特許第3,173,050号、ドレスナー（Dresner）、「アントラセンにおける二重注入エレクトロルミネセンス装置（Double Injection Electroluminescence）」、アールシーエイ・レビュー（RCA Review）、第30巻、822～834ページ（1969）及びドレスナーによる米国特許第3,710,167号に記載されるようなガラス板上に塗布された酸化化合物やインジウム錫化合物（ITO）からなる光透過性アノードを初めとする従来の実施例に準じることができる。

【0064】本明細書で用いられる用語「光透過性（light transmissive）」とは、単純に、記載する層又は要素が、それが好ましくは少なくとも100nmの間隔で受ける少なくとも一つの波長の光の50%を超える量を透過することを意味する。鏡面（非散乱）発光と拡散（散乱）発光の両方が望ましい装置出力であるので、半透明材料と透明材料（又は実質的に透明な材料）の両方が有効である。また、ほとんどの場合、有機EL装置の光透過層又は要素は、発光であるか中位の光学濃度を有し、即ち、一つの層が別の層と比較して、一つの波長において著しく高い光吸収を示すことはない。しかしながら、光透過性電極基板又は別個に重畳するフィルム若しくは要素は、必要に応じて、発光トリミングフィルムとして作用するように光吸収性を調整できることは勿論である。このような電極構成については、例えば、フレミング（Fleming）による米国特許第4,035,686号に公表されている。電極の光透過性導電層は、受ける光の波長又は波長の波長に近似した厚さに作製されている場合には、干渉フィルターとして作用することができる。

【0065】

(10)

特開平4-233195

17

【実施例】本発明とその利点を、以下具体的実施例によりさらに説明する。実施例で用いられる用語「セル (cell)」とは、有機EL装置を意味する。接尾辞Eを付けた数の実施例は、本発明の実施態様を表し、一方、接尾辞Cを付けた数の実施例は、バリエーションの比較のために用いたものである。

【0066】実施例1E：2層カソードを有する内部接合有機EL装置の作製2層カソードを含有する内部接合有機EL装置を以下のように作製した。

a) ITO塗布ガラスからなる透明アノードを、数分間 10 Deconex(商標) 12PA洗剤 (Borer Chemie AG) の3% 溶液中で超音波洗浄した。次に、脱イオン水、イソプロピルアルコールですすぎ、最後に約15分間トルエン蒸気中で脱脂した。

【0067】b) 銅フタロシアニンの正孔注入層 (375オングストローム) を、アノード上に真空蒸着した。銅フタロシアニンはタングステンフィラメントを用いた石英ポートから昇華させた。

c) N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニルの正孔輸送層 (375オングストローム) を、前記銅フタロシアニン上に蒸着した。前記ジアミノビフェニルもまた石英ポートから蒸着させた。

【0068】d) 次に、トリス (8-キノリノール) アルミニウムの電子注入・輸送層 (600オングストローム) を前記正孔輸送層上に蒸着した。再び石英ポートからの昇華によった。

e) 次に、トリス (8-キノリノール) アルミニウム上に、マグネシウムとアルミニウム (容積比、1:50) の混合金属を蒸着した (200オングストローム)。これは、抵抗加熱タングステンポートからMgを昇華させると同時に、電子ビーム加熱グラファイトルツボからアルミニウムを蒸発させることによって行った。

f) 次に、キャップ層として混合金属上に、純粋アルミニウムを電子ビーム加熱グラファイトルツボにより蒸着した (2000オングストローム)。工程e) とf) は共に本発明のカソードを完成するものである。

【0069】負電圧をカソードに接続し、一方アノードを大地に接続したとき、透明アノードを介してルミネセンスが観察された。装置の効率 (セルを通過する電流1アンペア当たりのワットにおける光出力) は、0.014ワット/アンペアであった。電流密度20mA/cm<sup>2</sup> における駆動電圧は9.1ボルトであり、放出強度は0.28mW/cm<sup>2</sup> であった。セル特性を表1に示す。

【0070】実施例2C：純粋アルミニウムの単一層カソード純粋アルミニウム層 (2000オングストローム) を前記有機フィルム上に蒸着した以外は実施例1Eのものと同様に内部接合有機EL装置を作製した。このセル効率は0.010W/Aであった。20mA/cm<sup>2</sup> における駆動電圧は12.5ボルトであり、光の強度は0.20

18

mW/cm<sup>2</sup> であった (表1)。このセルの劣った特性から、最適の性能を目指すにはマグネシウムをアルミニウムと混合する必要があることが判明した。

【0071】実施例3E、4C及び5C：一定の濃度範囲を有する単一層Mg:A1カソードMg:A1の容積比を1:20、1:1及び10:1とする以外は実施例1Eのものと同様に内部接合有機EL装置を作製した。それぞれの混合層の厚さは約2000オングストロームであって、アルミニウムキャップ層は堆積しなかった。表1に示すように、これらの装置は実施例1Eの装置と同等の性質を示し、Mg:A1カソードのマグネシウム濃度に応じて電子注入効率が極小化するにすぎない。

【0072】実施例6E、7C及び8C：2層A1:Mg/A1カソード有機エレクトロルミネセンス媒体に隣接する混合層の濃度を變化させた以外は実施例1Eのものと同様に内部接合有機EL装置を作製した。表1に示されるように、これらのセルは、最低濃度依存性を示すのみで、性質は実施例1Eと同等であることを示す。このことは、混合層の厚さが相当薄くても、これらのカソードがあまり影響を受けないことを示す。

【0073】実施例9C、10C及び11C：A1:MgカソードとMg:Agカソードの比較マグネシウムの組み合わせ特性をアルミニウムのそれと比較するため、一の試料でAgをマグネシウムと混合した以外は、実施例1Eと同様に2層カソードA1:Mg/A1及びMg:Ag/A1を作製した。銀は、アルミニウムと同様に電子ビーム加熱グラファイトルツボから蒸着した。表1に示すように、銀カソード中62.4%マグネシウムはアルミニウムカソード中81.5%マグネシウムと同等の性質を示すが、銀中50%未満のマグネシウム含量のカソード作製の試みは、装置の短絡に起因して成功しなかった。このことは、Mg:A1カソードはMg:Agカソードと (高Mg含量で) 同等の性質を示すが、Mg濃度を相当低くできるさらなる長所を有することを示す。

【0074】実施例12：実施例1~11のセルの動作安定性実施例1~11の内部接合有機EL装置を、1kHz Ac励起による一定電流条件下で安定性試験を行った。電流は、直流20mA/cm<sup>2</sup> と同様な光出力を生じるレベルに設定した。図2は実施例1Eに記載のセルについて標準化した時間に対する光出力のプロットを示す。光出力は、1000時間経過後に約0.1mW/cm<sup>2</sup> にとどまることが明らかである (初期光出力レベル0.28mW/cm<sup>2</sup>)。表2に示されるように、実施例1~11のセルはすべて、動作300時間後約40%に光出力が低下するにつれ、ほぼ同様な標準化低下を示した。それぞれの例における駆動電圧の上昇は、連続動作によるセルの抵抗性の増大に反映する。

【0075】しかしながら、例示セル全てが動作300時間経過後に0.5ボルトAc未調の電圧の上昇を示した。

(11)

特開平4-233195

19

20

100%アルミニウムカソードでは、動作中の電圧の上昇はより急激（最初の300時間で約2ボルト $\Delta$ c上昇）であり、初期効率は相当低下した。このことは、最適の性能を達成するにはカソード中に少量のマグネシウムを組み込む必要があることを示す。

【0076】これらの結果は、MgとAlの混合金属カソードを用いるエレクトロルミネセンスの安定性はカソ

ードの組成に無関係であることを示す。さらに、混合金属層は非常に薄くすることができ、必ずしも必要でないが、カソードの完成に純粋アルミニウムキャップ層を堆積できる。

【0077】

【表1】

実施例 No.	カソード 層の数	重量% Mg	効 率 (W/A)	20mA/cm <sup>2</sup> に おける電圧 (ボルト)
1 E	2	1.3	0.014	9.1
2 C	1	0.0	0.010	12.5
3 E	1	3.4	0.015	9.3
4 C	1	39.2	0.014	9.2
5 C	1	86.6	0.015	8.6
6 E	2	3.4	0.015	9.2
7 C	2	39.2	0.016	8.6
8 C	2	86.6	0.016	8.4
9 C	2	81.5	0.016	9.1
10 C	2 *	62.4	0.017	7.7
11 C	2 *	14.2	----- 短 路 -----	

\* 混合層はMgとAlである。

【0078】

【表2】

実施例 No.	カソード 層の数	重量% Mg	初期の 光出力 (mA/cm <sup>2</sup> )	初期に対する300 時間後の光出力 (%)	電圧上昇 ( $\Delta$ Cボルト)
1 E	2	1.3	0.28	62	0.2
2 C	1	0.0	0.21	60	2.0
3 E	1	3.4	0.30	67	0.4
4 C	1	39.2	0.28	63	0.4
5 C	1	86.6	0.29	63	0.7
6 E	2	3.4	0.30	64	0.4
7 C	2	39.2	0.31	64	0.4
8 C	2	86.6	0.32	63	0.6
9 C	2	81.5	0.32	59	0.4
10 C	2 *	62.4	0.33	62	0.4
11 C	2 *	14.2	----- 短 路 -----		

\* 混合層はMgとAlである。

【0079】

【発明の効果】本発明は、電子注入効率を達成するのにマグネシウム量はほんのわずかで足り、そのマグネシウムはカソード層に添加できるとの発見に基づく。同時に、カソード層の主要成分としてアルミニウムを使用することで、より実用的で安定なカソードを構成できる。内部接合EL装置のカソード製造物の主要成分としてアルミニウムを使用することで、集積回路及びハイブリッ

ド回路で広範に使用されるアルミニウム接触系とよく適合する利点を有し、かつ同一の方法で内部接合EL装置のカソードを作製してパターン化できる利点を有する。

【0080】マグネシウム及びアルミニウムを含有する内部接合EL装置のカソードは、作製時でもその後の使用時でも高レベルの安定性を示す。さらに、タンク等によって提案されたマグネシウムのみからなるカソードで生じる層の不均一性は回避することができる。

(12)

特開平4-233195

21

22

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の内部接合有機EL装置の概略図である。

【図2】 動作時間に対する $\text{mW}/\text{cm}^2$  で光出力をプロットしたグラフである。

【符号の説明】

100…EL装置

102…透過性基板

104…透明導電層

106…正孔注入・輸送領域

108…正孔注入層

110…正孔輸送層

112…電子注入・輸送領域

114…接合

116…カソード

118…界面層

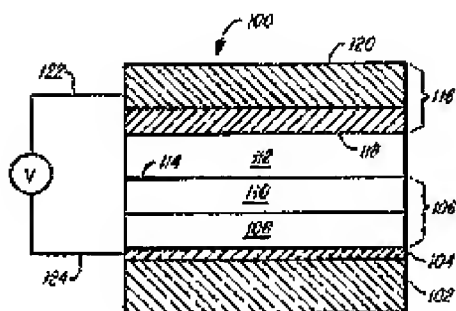
120…キャップ層

124…導体

126…導体

10 V…電源

【図1】



【図2】

